

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2002105055  
PUBLICATION DATE : 10-04-02

APPLICATION DATE : 29-09-00  
APPLICATION NUMBER : 2000298529

APPLICANT : FUJI PHOTO FILM CO LTD;

INVENTOR : IGARASHI TATSUYA;

INT.CL. : C07D213/16 C07D213/64 C07D213/70 C07D213/72 C07D221/10 C07D231/12  
C07D241/12 C07D249/04 C07D277/66 C07D401/04

TITLE : METHOD FOR MANUFACTURING INDIUM COMPLEX OR ITS TAUTOMER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing an indium complex compound useful as a material for a light emission element, especially various kinds of ortho-metalated complex of indium (III) which are particularly useful, easily in high yield.

SOLUTION: A method for manufacturing an ortho-metalated complex of indium (III) using an indium complex having a specific structure or its tautomer as a raw material.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-105055

(P2002-105055A)

(43) 公開日 平成14年4月10日(2002.4.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード*(参考)
C 0 7 D 213/16		C 0 7 D 213/16	4 C 0 3 4
213/64		213/64	4 C 0 5 5
213/70		213/70	4 C 0 6 3
213/72		213/72	4 H 0 5 0
221/10		221/10	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-298529(P2000-298529)

(22) 出願日 平成12年9月29日(2000.9.29)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 木村 桂三

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 五十嵐 達也

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イリジウム錯体またはその互変異性体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】発光素子用材料として有用なイリジウム錯体化合物のなかでもとりわけ有望な種々のオルソメタル化イリジウム(III)錯体を簡便に高収率で得られる製造方法を提供すること。

【解決手段】特定構造のイリジウム錯体またはその互変異性体を原料として、オルソメタル化イリジウム(II)錯体を製造する方法。



h 2-Phenylpyridene)からの発光を利用した緑色発光素子が報告されている (Applied Physics Letters 75, 4 (1999) )。

【0003】このようなオルソメタル化イリジウム (II) 錯体の合成法としては、これまでにイリジウム (II) アセチルアセトナートを原料とする方法 (Inorganic Chemistry, 30, 1685 (1991) )、塩化イリジウム (III) を原料とする方法 (Journal of the American Chemical Society, 107, 1431 (1985) ) 等が報告されているが、これらは何れも低収率であり、またイリジウムの配位子は3種全てが同じもののしか合成できなかった。

【0004】後記する一般式 (IV) で表される化合物を原料とする方法も報告されており (Inorganic Chemistry, 33, 545 (1994) )、この方法では異なる2種の配位子をイリジウムに導入できるものの、低収率であることに加えてトリフルオロメタンスルホン酸銀という吸湿性の原料を使用するため操作性が悪く、またこれまでに述べたいずれの合成法も反応時間が長い点で改良が望まれた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光素子用材料として有用なイリジウム錯体化合物のなかでもとりわけ有望な種々のオルソメタル化イリジウム (II) 錯体を簡便に高収率で得られる製造方法を提供することにある。

【0006】

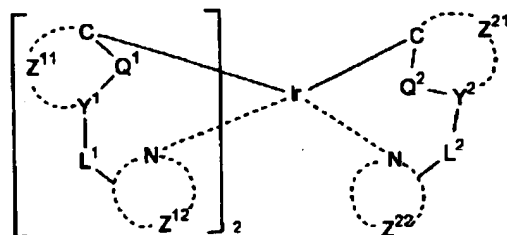
【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記構成のイリジウム錯体の製造方法がおよびその原料の製造方法が提供され、本発明の上記目的が達成される。

1. 一般式 (II) で表される化合物またはその互変異性体を原料とすることを特徴とする下記一般式 (I) で表されるイリジウム錯体またはその互変異性体の製造方法。

一般式 (I)

【0007】

【化5】



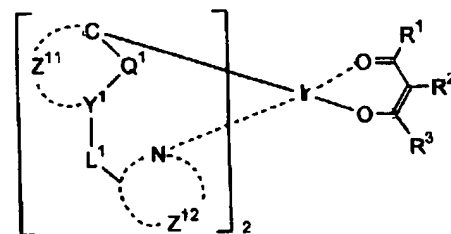
【0008】一般式 (I) 中:  $Z^{11}$ 、 $Z^{12}$ 、 $Z^{21}$  および  $Z^{22}$  は、各々独立に、5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。形成される環は置換基を有していてもよく、またさらに別の環と縮合環を形成し

てもよい。 $L^1$  および  $L^2$  は、各々独立に、単結合または2価の基を表す。 $Y^1$  および  $Y^2$  は、各々独立に、窒素原子または炭素原子を表す。 $Y^1$  が窒素原子のときは、 $Q^1$  は、炭素原子と  $Y^1$  が単結合で結合していることを表す。 $Y^1$  が炭素原子のときは、 $Q^1$  は、炭素原子と  $Y^1$  とが二重結合で結合していることを表す。 $Y^2$  が窒素原子のときは、 $Q^2$  は、炭素原子と  $Y^2$  が単結合で結合していることを表す。 $Y^2$  が炭素原子のときは、 $Q^2$  は、炭素原子と  $Y^2$  とが二重結合で結合していることを表す。

一般式 (II)

【0009】

【化6】



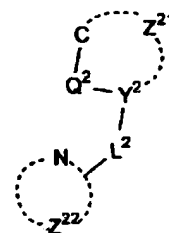
【0010】一般式 (II) 中:  $Z^{11}$ 、 $Z^{12}$ 、 $L^1$ 、 $Y^1$  および  $Q^1$  は、一般式 (I) の場合と同義である。 $R^1$  および  $R^3$  は、各々独立に、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表す。 $R^2$  は、水素原子または置換基を表す。但し、 $R^1$  と  $R^2$  および  $R^2$  と  $R^3$  は、互いに結合して環を形成してもよい。

2. 一般式 (II) で表される化合物またはその互変異性体と、一般式 (III) で表される化合物またはその互変異性体とを反応させることを特徴とする上記1に記載の製造方法。

一般式 (III)

【0011】

【化7】



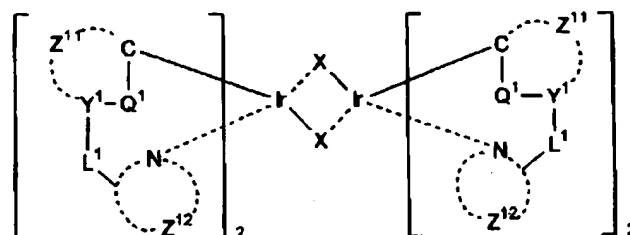
【0012】一般式 (III) 中、 $Z^{21}$ 、 $Z^{22}$ 、 $Y^2$ 、 $Q^2$  および  $L^2$  は、一般式 (I) の場合と同義である。

3. 6ハロゲン化イリジウム (III) 塩または6ハロゲン化イリジウム (IV) 塩を原料に下記一般式 (IV) で表される化合物またはその互変異性体を製造し、製造された一般式 (IV) で表される化合物またはその互変異性体を原料に用いることを特徴とする一般式 (II) で表される化合物またはその互変異性体の製造方法。

一般式 (IV)

【0013】

【化8】



【0014】一般式(IV)中、Xはハロゲン原子を表し、Z<sup>11</sup>、Z<sup>12</sup>、Y<sup>1</sup>、Q<sup>1</sup>およびL<sup>1</sup>は、各々一般式(1)の場合と同義である。

## 【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳しく説明する。本明細書において、脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。アルキル基は、分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。アルキル基の炭素原子数は1〜20であることが好ましく、1〜18であることがさらに好ましい。置換アルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。アルケニル基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。アルケニル基の炭素原子数は2〜20であることが好ましく、2〜18であることがさらに好ましい。置換アルケニル基のアルケニル部分は、上記アルケニル基と同様である。アルキニル基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。アルキニル基の炭素原子数は2〜20であることが好ましく、2〜18であることがさらに好ましい。置換アルキニル基のアルキニル部分は、上記アルキニル基と同様である。アラルキル基および置換アラルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分は下記アリール基と同様である。置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基および置換アラルキル基のアルキル部分の置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、複素環基、 $-OR^{111}$ 、 $-SR^{112}$ 、 $-CO_2R^{113}$ 、 $-NR^{114}$ 、 $R^{115}$ 、 $-CONR^{116}R^{117}$ 、 $-SO_2R^{118}$ および $-SO_2NR^{119}R^{120}$ が含まれる。 $R^{111}$ 、 $R^{112}$ 、 $R^{113}$ 、 $R^{114}$ 、 $R^{115}$ 、 $R^{116}$ 、 $R^{117}$ 、 $R^{118}$ 、 $R^{119}$ および $R^{120}$ はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基である。置換アラルキル基のアリール部分の置換基の例は、下記置換アリール基の置換基の例と同様である。

【0016】本明細書において、芳香族基は、アリール基および置換アリール基を意味する。またこれらの芳香族基は脂肪族環、他の芳香族環または複素環が縮合していてもよい。芳香族基の炭素原子数は6〜40が好ましく、6〜30が更に好ましく、6〜20が更に好ましい。またそのなかでもアリール基としては、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。

【0017】置換アリール基のアリール部分は、上記アリール基と同様である。置換アリール基の置換基の例にはハロゲン原子、シアノ、ニトロ、脂肪族基、複素環基、 $-OR^{121}$ 、 $-SR^{122}$ 、 $-CO_2R^{123}$ 、 $-NR^{124}$ 、 $R^{125}$ 、 $-CONR^{126}R^{127}$ 、 $-SO_2R^{128}$ および $-SO_2NR^{129}R^{130}$ が含まれる。 $R^{121}$ 、 $R^{122}$ 、 $R^{123}$ 、 $R^{124}$ 、 $R^{125}$ 、 $R^{126}$ 、 $R^{127}$ 、 $R^{128}$ 、 $R^{129}$ および $R^{130}$ は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基である。

【0018】本明細書において、複素環基は5員または6員の飽和または不飽和複素環を含むことが好ましい。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環のヘテロ原子の例にはB、N、O、S、SeおよびTeが含まれる。ヘテロ原子としてはN、OおよびSが好ましい。複素環は、炭素原子が遊離の原子価（一価）を有する（複素環基は炭素原子において結合する）ことが好ましい。好ましい複素環基の炭素原子数は1〜40であり、より好ましくは1〜30であり、更に好ましくは1〜20である。飽和複素環の例には、ピロリジン環、モルホリン環、2-ボラー1,3-ジオキサラン環および1,3-チアゾリジン環が含まれる。不飽和複素環の例には、イミダゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾセレナゾール環、ピリジン環、ピリミジン環およびキノリン環が含まれる。複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-OR^{131}$ 、 $-SR^{132}$ 、 $-CO_2R^{133}$ 、 $-NR^{134}R^{135}$ 、 $-CONR^{136}R^{137}$ 、 $-SO_2R^{138}$ および $-SO_2NR^{139}R^{140}$ が含まれる。 $R^{131}$ 、 $R^{132}$ 、 $R^{133}$ 、 $R^{134}$ 、 $R^{135}$ 、 $R^{136}$ 、 $R^{137}$ 、 $R^{138}$ 、 $R^{139}$ および $R^{140}$ はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基または芳香族基である。

【0019】上記一般式(I)～(IV)で表される化合物について説明する。一般式(I)において $Z^{11}$ 、 $Z^{12}$ 、 $Z^{21}$ および $Z^{22}$ は、5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。例えば、 $Z^{11}$ の場合、 $Y^1$ 、 $Q^1$ および炭素原子と共に5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。この5員環または6員環は、置換基を有していてもよく、またさらに別の環と縮合環を形成していてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ、ニトロ、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{12}$ 、 $-CO_2R$

$13, -\text{OCOR}^{14}, -\text{NR}^{15}\text{R}^{16}, -\text{CONR}^{17}\text{R}^{18}, \text{SO}_2\text{R}^{19}, \text{SO}_2\text{NR}^{20}\text{R}^{21}, \text{NR}^{22}\text{CONR}^{23}\text{R}^{24}, -\text{NR}^{25}\text{CO}_2\text{R}^{26}, -\text{COR}^{27}, -\text{NR}^{28}\text{COR}^{29}$ または $-\text{NR}^{30}\text{SO}_2\text{R}^{31}$ が挙げられる。ここで $\text{R}^{11}, \text{R}^{12}, \text{R}^{13}, \text{R}^{14}, \text{R}^{15}, \text{R}^{16}, \text{R}^{17}, \text{R}^{18}, \text{R}^{19}, \text{R}^{20}, \text{R}^{21}, \text{R}^{22}, \text{R}^{23}, \text{R}^{24}, \text{R}^{25}, \text{R}^{26}, \text{R}^{27}, \text{R}^{28}, \text{R}^{29}, \text{R}^{30}$ および $\text{R}^{31}$ は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基である。

【0020】なかでも、好ましい置換基は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、 $-\text{OR}^{11}, -\text{SR}^{12}, -\text{NR}^{13}\text{R}^{14}, -\text{SO}_2\text{R}^{19}, -\text{NR}^{22}\text{CONR}^{23}\text{R}^{24}, -\text{NR}^{25}\text{CO}_2\text{R}^{26}, -\text{NR}^{28}\text{COR}^{29}$ および $-\text{NR}^{30}\text{SO}_2\text{R}^{31}$ であり；より好ましくは、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、 $-\text{OR}^{11}, -\text{SR}^{12}, -\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$ および $-\text{SO}_2\text{R}^{19}$ あり；さらに好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、フェノキシ基、置換フェノキシ基、ジアルキルアミノ基、および置換ジアルキルアミノ基であり；特に好ましくは、ハロゲン原子、炭素原子数1~10のアルキル基、炭素原子数1~10の置換アルキル基、炭素原子数6~10のアリール基、炭素原子数6~10の置換アリール基、炭素原子数1~10のアルコキシ基および炭素原子数1~10の置換アルコキシ基であり、最も好ましくは、ハロゲン原子、炭素原子数1~4のアルキル基および炭素原子数1~4の置換アルキル基である。

【0021】 $\text{Z}^{11}$ および $\text{Z}^{21}$ が形成する5員環、6員環としては、芳香族環または複素芳香族環が好ましく、例えばフラン環、チオフェン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピロール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、セレナゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、ベンゼン環、ビリジン環、ピリミジン環、ピラジン環およびピリダジン環が挙げられる。これらのうちチオフェン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピロール環、ピラゾール環、ベンゼン環およびビリジン環が好ましく、チアゾール環、ピロール環、ベンゼン環およびビリジン環が更に好ましく、ベンゼン環が最も好ましい。 $\text{Z}^{12}$ および $\text{Z}^{22}$ が形成する5員環、6員環としては複素芳香族環が好ましく、例えばイミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピロール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、セレナゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環、ビリジン環、ピリミジン環、ピラジン環およびピリダジン環がある。これらのうちイミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピロール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、ビリジン環およびピリミジン環が好ましく、イミダゾール環、チアゾール環、ピロール環、ピラゾール環、ビリジン環およびピ

リミジン環がさらに好ましく、ピラゾール環およびビリジン環がさらに好ましい。

【0022】 $\text{L}^1$ および $\text{L}^2$ は単結合または2価の基を表す。2価の基としては、例えば $-\text{C}(\text{R}^{41})(\text{R}^{42})-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{43})-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{P}(\text{R}^{44})-$ および $-\text{S}-$ が挙げられる。ここで $\text{R}^{41}$ および $\text{R}^{42}$ は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表し、置換基としては例えばハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ、ニトロ、 $-\text{OR}^{51}, -\text{SR}^{52}, -\text{CO}_2\text{R}^{53}, -\text{OCOR}^{54}, -\text{NR}^{55}\text{R}^{56}, -\text{CONR}^{57}\text{R}^{58}, -\text{SO}_2\text{R}^{59}, -\text{SO}_2\text{NR}^{60}\text{R}^{61}, -\text{NR}^{62}\text{CONR}^{63}\text{R}^{64}, -\text{NR}^{65}\text{CO}_2\text{R}^{66}, -\text{COR}^{67}, -\text{NR}^{68}\text{COR}^{69}$ または $-\text{NR}^{70}\text{SO}_2\text{R}^{71}$ が挙げられる。ここで、 $\text{R}^{51}, \text{R}^{52}, \text{R}^{53}, \text{R}^{54}, \text{R}^{55}, \text{R}^{56}, \text{R}^{57}, \text{R}^{58}, \text{R}^{59}, \text{R}^{60}, \text{R}^{61}, \text{R}^{62}, \text{R}^{63}, \text{R}^{64}, \text{R}^{65}, \text{R}^{66}, \text{R}^{67}, \text{R}^{68}, \text{R}^{69}, \text{R}^{70}$ および $\text{R}^{71}$ は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基または芳香族基である。 $\text{R}^{43}$ は、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、また $\text{R}^{44}$ は脂肪族基、芳香族基、複素環基または $-\text{OR}^{72}$ を表し、 $\text{R}^{72}$ は水素原子、脂肪族基または芳香族基である。

【0023】 $\text{L}^1, \text{L}^2$ として、好ましくは単結合または $-\text{C}(\text{R}^{41})(\text{R}^{42})-$ であり、さらに好ましくは単結合または $-\text{C}(\text{R}^{41})(\text{R}^{42})-$ であって $\text{R}^{41}$ および $\text{R}^{42}$ が水素原子、脂肪族基または芳香族基の場合であり、特に好ましくは単結合または $-\text{C}(\text{R}^{41})(\text{R}^{42})-$ であって、 $\text{R}^{41}$ および $\text{R}^{42}$ が水素原子または炭素数1~4の脂肪族基の場合である。

【0024】 $\text{Y}^1$ および $\text{Y}^2$ は、各々独立に、窒素原子または炭素原子を表す。 $\text{Y}^1$ が窒素原子のときは、 $\text{Q}^1$ は、炭素原子と $\text{Y}^1$ 間の単結合を表す。 $\text{Y}^1$ が炭素原子のときは、 $\text{Q}^1$ は、炭素原子と $\text{Y}^1$ 間の二重結合を表す。 $\text{Y}^2$ が窒素原子のときは、 $\text{Q}^2$ は、炭素原子と $\text{Y}^2$ 間の単結合を表す。 $\text{Y}^2$ が炭素原子のときは、 $\text{Q}^2$ は、炭素原子と $\text{Y}^2$ 間の二重結合を表す。

【0025】一般式(II)において $\text{Z}^{11}, \text{Z}^{12}, \text{L}^1, \text{Y}^1$ および $\text{Q}^1$ は、一般式(I)の場合と同義であり、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^3$ は、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表し、好ましくは炭素数1~10の脂肪族基、炭素数6~12の芳香族基または炭素数1~5の複素環基を表し、さらに好ましくは炭素数1~4の脂肪族基または炭素数6~8の芳香族基を表す。

【0026】 $\text{R}^2$ は、水素原子または置換基を表し、置換基の例としては $\text{Z}^{11}, \text{Z}^{12}, \text{Z}^{21}$ および $\text{Z}^{22}$ の置換基の例として示したものと同じである。好ましい $\text{R}^2$ は、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノまたはニトロであり、更に好ましくは水素原子、炭素数1~10の脂肪族基、炭素数6~12の芳香族基、炭素原子数1~5の複素環基またはシアノである。また最も好ましい $\text{R}^2$ は水素原子である。

【0027】一般式 (III) における  $Z^{11}$ 、 $Z^{12}$ 、 $L^1$ 、 $Y^1$  および  $Q^1$  は、各々一般式 (I) の場合と同義であり、また一般式 (IV) における  $Z^{11}$ 、 $Z^{12}$ 、 $L^1$ 、 $Y^1$  および  $Q^1$  は、各々一般式 (I) の場合と同義である。

【0028】一般式 (IV) における  $X$  は、ハロゲン原子を表し、好ましくは塩素原子、臭素原子であり、さらに好ましくは塩素原子である。

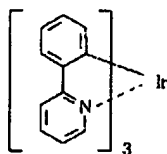
【0029】以下に一般式 (I)、(II)、(III) お

よび (IV) で表される化合物について具体例を示すが、本発明はそれらに限定されるものではない。なお、下記具体例において、例えば (I-1) は一般式 (I) の具体例であり、(VI-1) は一般式 (VI) の具体例である。

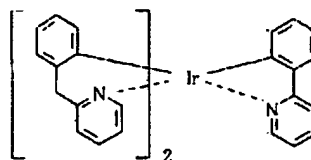
【0030】

【化9】

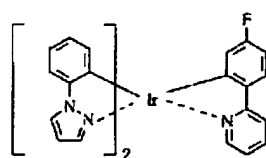
(I-1)



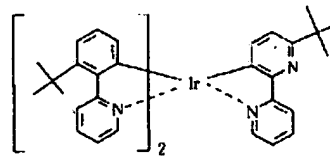
(I-2)



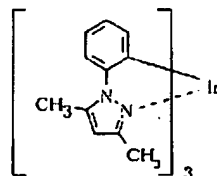
(I-3)



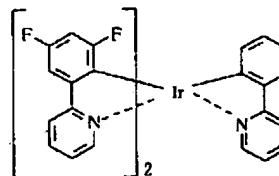
(I-4)



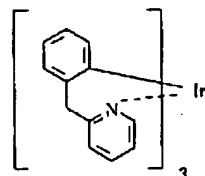
(I-5)



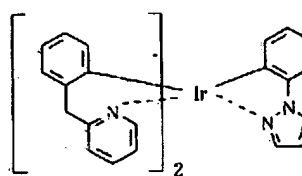
(I-6)



(I-7)

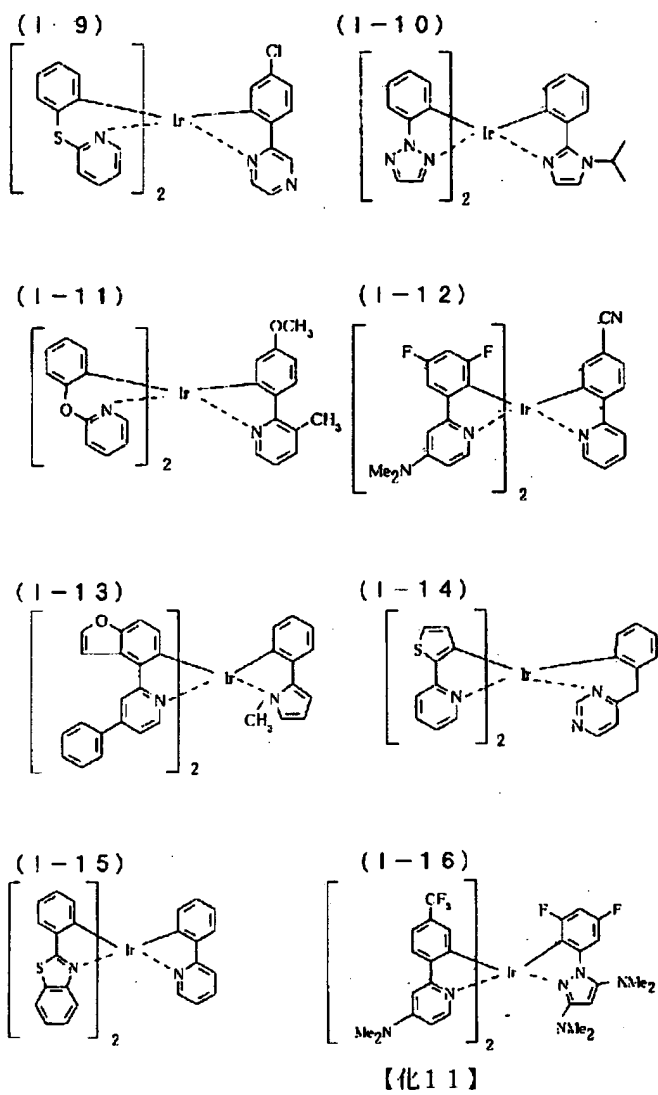


(I-8)



【0031】

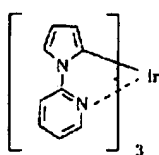
【化10】



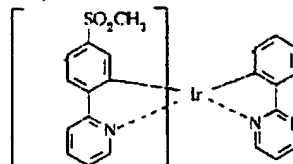
【0032】



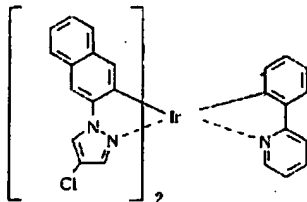
(1-17)



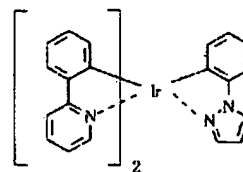
(1-18)



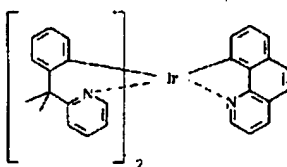
(1-19)



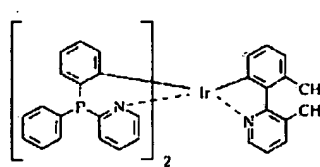
(1-20)



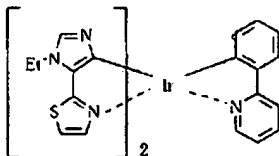
(1-21)



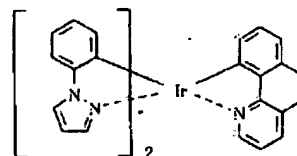
(1-22)



(1-23)



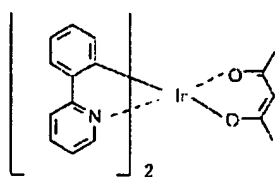
(1-24)



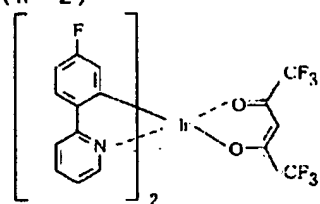
【0033】

【化12】

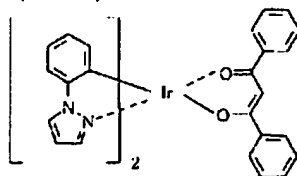
(II-1)



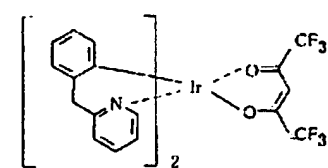
(II-2)



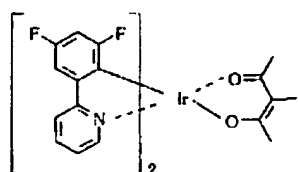
(II-3)



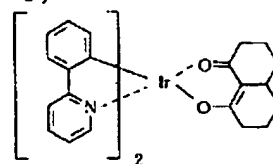
(II-4)



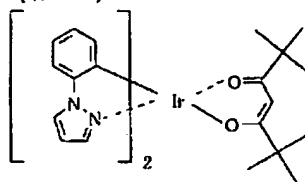
(II-5)



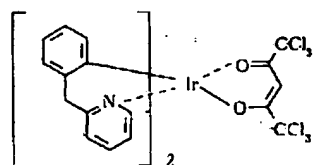
(II-6)



(II-7)

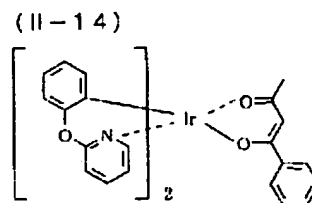
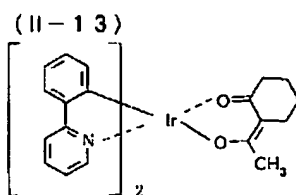
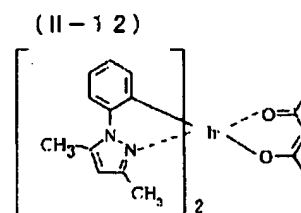
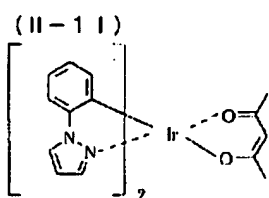
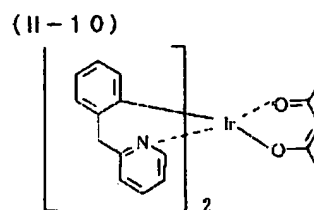
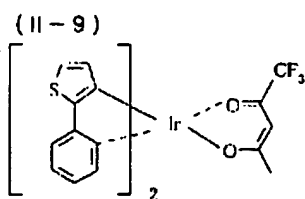


(II-8)



【0034】

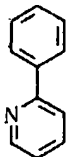
【化13】



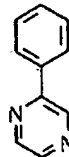
【0035】

【化14】

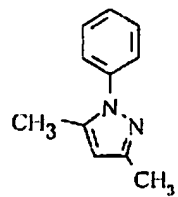
(III-1)



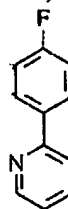
(III-2)



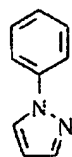
(III-3)



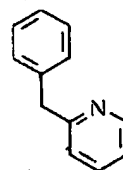
(III-4)



(III-5)



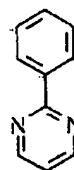
(III-6)



(III-7)



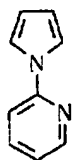
(III-8)



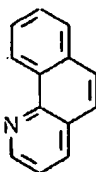
【0036】

【化15】

(III-9)



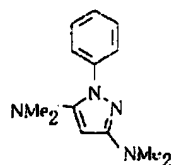
(III-10)



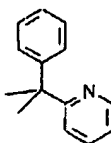
【0037】

【化16】

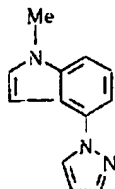
(III-11)



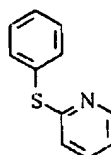
(III-12)



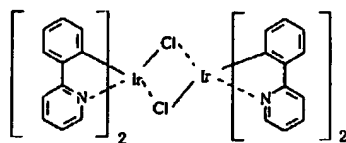
(III-13)



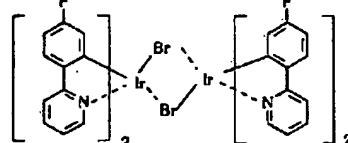
(III-14)



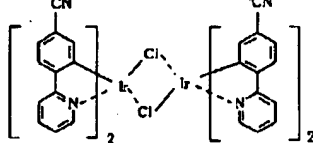
(IV-1)



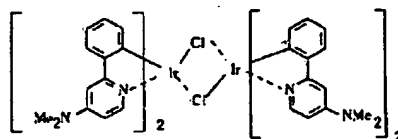
(IV-2)



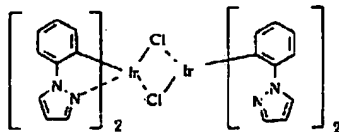
(IV-3)



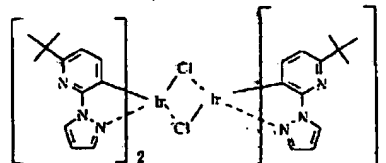
(IV-4)



(IV-5)

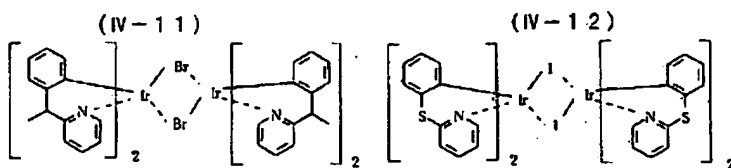
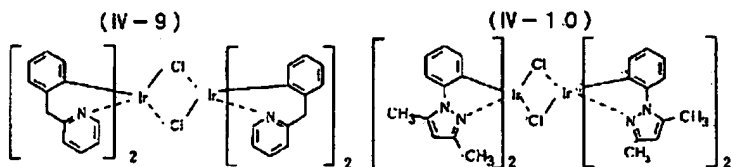
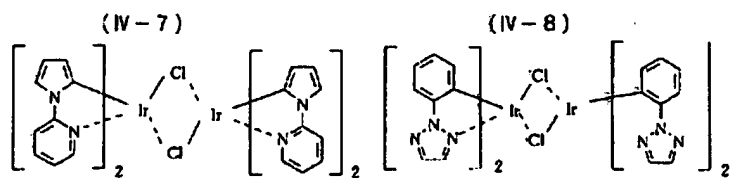


(IV-6)



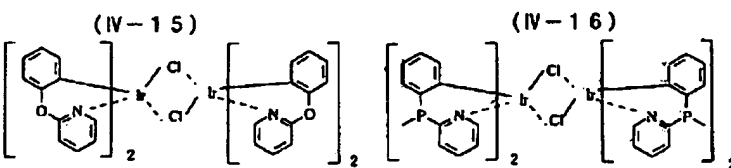
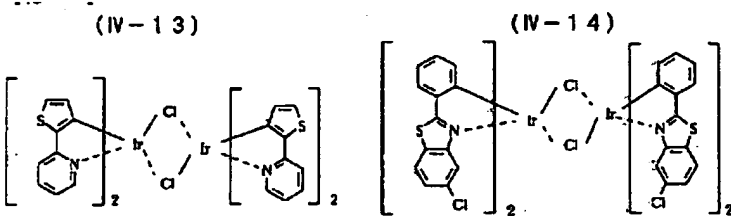
【0038】

【化17】



【0039】

【化18】

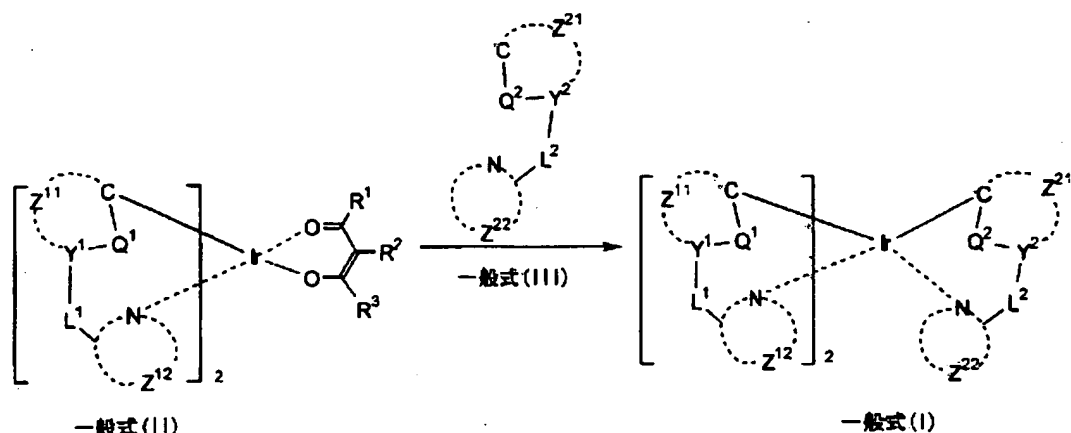


【0040】次に、製造方法について詳細に説明する。  
本発明の一般式 (I) の化合物の製造方法は下記<スキーム1>によって表される。

&lt;スキーム1&gt;

【0041】

【化19】



【0042】上記式中の一般式 (I)、(II) および (III) の  $Z^{11}$ 、 $Z^{12}$ 、 $Z^{21}$ 、 $Z^{22}$ 、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、前記と同義の基である。

【0043】一般式 (II) および一般式 (III) の化合物から一般式 (I) の化合物への変換は、一般式 (II) の化合物に対して一般式 (III) の化合物を 0.5～1.0 当量、好ましくは 0.8～3.0 当量、更に好ましくは 0.9～1.2 当量用い、無溶媒または溶媒として水、アミド系溶媒 (N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン等)、スルホン系溶媒 (スルホラン等)、スルホキシド系溶媒 (ジメチルスルホキシド等)、ウレイド系溶媒 (テトラメチルウレア等)、エーテル系溶媒 (ジオキサン、アニソール等)、アルコール系溶媒 (グリセロール、エチレングリコール、2-メトキシエタノール、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エタノール、2-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]エタノール等)、炭化水素系溶媒 (n-ドデカン、トルエン、キシレン) あるいはハロゲン系溶媒 (塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン、1,2-ジクロロエタン等) を単独あるいは2種以上併用して行なう。これらのうち好ましくは、無溶媒または溶媒として水、エーテル系溶媒、アルコール系溶媒、炭化水素系溶媒あるいはハロゲン系溶媒を単独あるいは2種以上併用する場合であり、更に好ましくは無溶媒または溶媒としてグリセロール、エチレングリコールまたは2-メトキシエタノールを単

独あるいは水と併用して用いる場合である。

【0044】反応温度は 25～300℃、好ましくは 60～250℃、更に好ましくは 100～200℃ である。反応時間は 5分～72時間、好ましくは 10分～6時間、更に好ましくは 30分～3時間である。また、窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下で反応を行なうのも好ましい。

【0045】また加熱の代替手段としてマイクロウエーブ照射をおこなうのも好ましく用いられる。この場合反応時間は 15秒～1時間が好ましく、1分～30分が更に好ましく、3分～15分が更に好ましい。

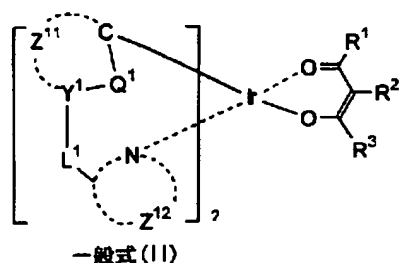
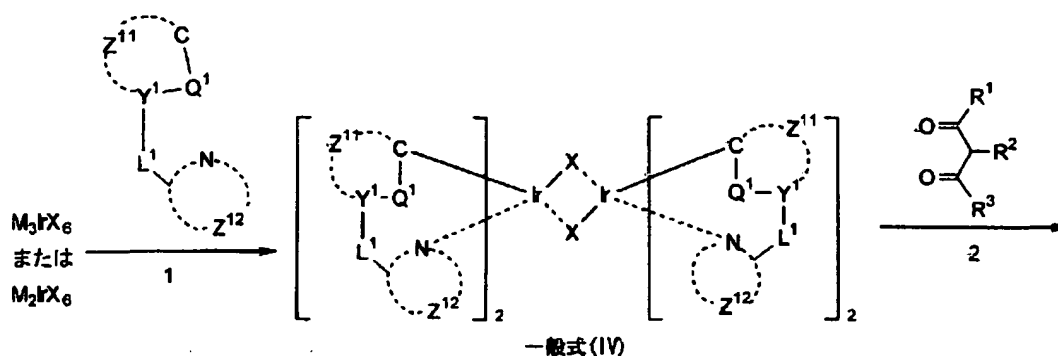
【0046】これらの反応によって得られる生成物は、通常の合成反応の後処理に従って処理した後、精製してあるいは精製せずに供することができる。後処理の方法としては例えば、抽出、冷却、水または有機溶媒を添加することによる晶析、反応混合物から溶媒を留去する操作等を単独あるいは組み合わせて行なうことができる。精製の方法としては再結晶、蒸留、昇華あるいはカラムクロマトグラフィー等を単独あるいは組み合わせて行なうことができる。

【0047】また、一般式 (II) で表される化合物は下記<スキーム2>に基づいて合成することができる。

<スキーム2>

【0048】

【化20】



【0049】上記スキーム中の化合物1および2、一般式(II)および一般式(IV)のZ<sup>11</sup>、Z<sup>12</sup>、L<sup>1</sup>、X、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、前記と同義の基である。またMは一価のカチオンを表し、Xはハロゲン原子を表す。また化合物1は市販品を用いるかあるいはJournal of Organic Chemistry, 49, 5237 (1984)を参考に合成することができる。

【0050】上記M<sub>3</sub>IrX<sub>6</sub>またはM<sub>2</sub>IrX<sub>6</sub>から一般式(IV)の化合物への変換はM<sub>3</sub>IrX<sub>6</sub>またはM<sub>2</sub>IrX<sub>6</sub>に対して化合物1を0.8~2.0当量、好ましくは1.0~1.0当量、さらに好ましくは1.0~3.0当量用い、無溶媒または<スキーム1>で述べた溶媒を用いて行なうことができる。好ましくは、無溶媒または溶媒として水、エーテル系溶媒、アルコール系溶媒を単独あるいは2種以上併用する場合であり、更に好ましくは無溶媒または溶媒としてグリセロール、エチレングリコールまたは2-メトキシエタノールを単独あるいは水と併用して用いる場合である。

【0051】反応温度は、通常25~300℃、好ましくは80~250℃、更に好ましくは100~200℃である。反応時間は、通常5分~72時間、好ましくは10分~6時間、更に好ましくは30分~3時間である。また、窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下で反応を行なうのも好ましい。

【0052】また、加熱の代替手段としてマイクロウェーブ照射をおこなうのも好ましく用いられる。この場合反応時間は15秒~2時間が好ましく、1分~30分が更に好ましく、3分~15分が更に好ましい。

【0053】これらの反応によって得られる生成物は<スキーム1>で述べた方法で後処理、精製してあるいは精製せずに供することができる。

【0054】また、上記一般式(IV)の化合物から一般式(II)の化合物への変換は、一般式(IV)の化合物に対して化合物2を2.0~2.0当量、好ましくは2.0~1.0当量、さらに好ましくは2.0~3.0当量用い、無溶媒または<スキーム1>で述べた溶媒を用いて行なう。好ましくは、無溶媒または溶媒として水、エーテル系溶媒、アルコール系溶媒、ハロゲン系溶媒、炭化水素系溶媒を単独あるいは2種以上併用する場合であり、更に好ましくはジクロロエタン、クロロホルム、塩化メチレンを用いる系である。

【0055】この反応には塩基を用いることが好ましい。塩基としては有機(トリエチルアミン、ジアザビスクロウンデセン等)、無機(炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等)、あるいはアルコラート(ナトリウムメトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等)が好ましく、トリエチルアミン、ジアザビスクロウンデセン、ナトリウムメトキシド、カリウム-tert-ブトキシドがさらに好ましい。一般式(IV)の化合物に対して塩基を通常2.0~2.0当量、好ましくは2.0~1.0当量、さらに好ましくは2.0~3.0当量用いて行なう。最も好ましい塩基の量は化合物2に対して1.0当量用いる場合である。

【0056】反応温度は通常0~150℃、好ましくは10~100℃、更に好ましくは25~100℃である。反応時間は通常5分~12時間、好ましくは10分~6時間、更に好ましくは30分~3時間である。また、窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下で反応を行なうのも好ましい。

【0057】これらの反応によって得られる生成物は<スキーム1>で述べた方法で、後処理、精製してあるい



は精製せずに供することができる。

#### 【0058】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されて解釈されることはない。

#### 【0059】実施例1

(例示化合物 (I-1: Inorganic Chemistry, 30, 1685 (1991) および Journal of the American Chemical Society, vol. 107, 1431 (1985) に記載の化合物) の合成)

・例示化合物 (II-1) の合成

3ツ口フラスコに  $K_2IrCl_6$  を 5.22 g、2-フェニルピリジンを 15.5 g、グリセロール 50 ml を入れ、アルゴン雰囲気下にて内温を 180℃ にて加熱しながら、2時間撹拌した。この後、内温が 40℃ になるまで冷却し、メタノール 150 ml を添加し、撹拌した。そのまま 1時間撹拌した後、吸引濾過して目的の中間体 (IV-1) を結晶として得た。3ツ口フラスコに先に得た結晶、アセチルアセトン 10.0 g、クロロホルム 500 ml を入れて、室温にて撹拌しながらここへナトリウムメチラートの 28%メタノール溶液 20.1 ml を 20分かけて滴下した。滴下終了後室温にて 5時間撹拌した後、飽和食塩水 40 ml、水 400 ml を添加し、抽出した。得られたクロロホルム層を飽和食塩水 30 ml と水 300 ml の混合溶液で 4回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。こうして得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して目的の例示化合物 (II-1) を 4.44 g 得た (収率 74%)。

・例示化合物 (I-1) の合成

3ツ口フラスコに例示化合物 (II-1) を 6.00 g、2-フェニルピリジンを 15.5 g、グリセロールを 60 ml 入れ、アルゴン雰囲気下にて内温を 170℃ に加熱しながら 2時間撹拌した。この後内温が 40℃ になるまで冷却し、メタノール 150 ml を添加してそのまま 1時間撹拌し、析出した結晶を吸引濾過した。得られた結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の例示化合物 (I-1) 6.09 g を得た (収率 93%)。

#### 【0060】実施例2

(例示化合物 (I-2) の合成)

・例示化合物 (II-10) の合成

3ツ口フラスコに  $K_2IrCl_6$  を 4.83 g、2-ベンジルピリジンを 16.9 g、グリセロール 50 ml を入れ、アルゴン雰囲気下にて内温を 200℃ に加熱しながら 1時間撹拌した。この後内温が 40℃ になるまで冷却し、メタノール 150 ml を添加した。そのまま 1時間撹拌した後、吸引濾過して得られた結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の中間体 (IV

-9) を結晶として得た。3ツ口フラスコに先に得た結晶、クロロホルム 560 ml、アセチルアセトン 10.0 g を入れて、室温にて撹拌しながらここへナトリウムメチラートの 28%メタノール溶液 20.1 ml を 20分かけて滴下した。滴下終了後室温にて 5時間撹拌した後、飽和食塩水 40 ml、水 400 ml を添加し、抽出した。得られたクロロホルム層を飽和食塩水 300 ml と水 30 ml の混合溶液で 4回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。こうして得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して目的の例示化合物 (II-10) を 5.59 g 得た (収率 69%)。

・例示化合物 (I-2) の合成

3ツ口フラスコに例示化合物 (II-10) を 6.28 g、2-フェニルピリジンを 15.5 g、グリセロールを 63 ml 入れ、アルゴン雰囲気下にて内温を 170℃ に加熱しながら 15分間撹拌した。この後、内温が 40℃ になるまで冷却し、クロロホルム 500 ml、飽和食塩水 40 ml、水 400 ml を添加して抽出した。得られたクロロホルム層を飽和食塩水 40 ml と水 400 ml の混合液で 4回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。このものをロータリーエバポレーターで濃縮して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の例示化合物 (I-2) を 5.60 g 得た (収率 82%)。

#### 【0061】実施例3

(例示化合物 (I-3) の合成)

・例示化合物 (II-11) の合成

3ツ口フラスコに  $K_2IrCl_6$  を 5.22 g、1-フェニルピラゾールを 14.4 g、2-メトキシエタノール 25 ml、水 25 ml を入れ、アルゴン雰囲気下にて 3時間加熱還流撹拌した。この後内温が 40℃ になるまで冷却し、メタノール 150 ml を添加し、撹拌した。そのまま 1時間撹拌した後、吸引濾過して目的の中間体 (IV-5) を結晶として得た。3ツ口フラスコに先に得た結晶、アセチルアセトン 10.0 g、クロロホルム 500 ml を入れて、室温にて撹拌しながらここへナトリウムメチラートの 28%メタノール溶液 20.1 ml を 20分かけて滴下した。滴下終了後室温にて 5時間撹拌した後、飽和食塩水 40 ml、水 400 ml を添加し、抽出した。得られたクロロホルム層を飽和食塩水 30 ml と水 300 ml の混合溶液で 4回洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ロータリーエバポレーターで濃縮した。こうして得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して目的の例示化合物 (II-11) を 4.68 g 得た (収率 81%)。

・例示化合物 (I-3) の合成

3ツ口フラスコに例示化合物 (II-11) を 5.78 g、2-(4-フルオロフェニル)ピリジンを 17.3 g、グリセロールを 70 ml 入れ、アルゴン雰囲気下にて

て内温を200℃に加熱しながら15分間撹拌した。この後内温が40℃になるまで冷却し、メタノール150 mlを添加してそのまま1時間撹拌し、析出した結晶を吸引濾過した。得られた結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の例示化合物(I-3) 5.79 gを得た(収率89%)。

#### 【0062】実施例4

(例示化合物(I-8)の合成) 3ツ口フラスコに例示化合物(II-10)を6.28 g、1-フェニルピラゾールを14.4 g、グリセロールを60 ml入れ、アルゴン雰囲気下にて内温を170℃に加熱しながら15分間撹拌した。この後内温が40℃になるまで冷却し、クロロホルム500 ml、飽和食塩水40 ml、水400 mlを添加して抽出した。得られたクロロホルム層を飽和食塩水40 mlと水400 mlの混合液で4回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。このものをロータリーエバポレーターで濃縮して得られた残留物をシリカ

ゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の例示化合物(I-8)を5.17 g得た(収率77%)。

#### 【0063】実施例5

(例示化合物(I-20)の合成) 3ツ口フラスコに例示化合物(II-1)を6.00 g、1-フェニルピラゾールを14.4 g、グリセロールを60 ml入れ、アルゴン雰囲気下にて内温を180℃に加熱しながら3時間撹拌した。この後内温が40℃になるまで冷却し、メタノール150 mlを添加してそのまま1時間撹拌し、析出した結晶を吸引濾過した。得られた結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、目的の例示化合物(I-20) 5.42 gを得た(収率84%)。

#### 【0064】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、発光素子用材料として有用なイリジウム錯体化合物のなかでもとりわけ有望な種々のオルソメタル化イリジウム(III)錯体を簡便に高収率で得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム(参考)
C 07 D 231/12		C 07 D 231/12	Z
241/12		241/12	
249/04	5 0 1	249/04	5 0 1
277/66		277/66	
401/04		401/04	
405/04		405/04	
409/04		409/04	
417/04		417/04	
C 07 F 15/00		C 07 F 15/00	E

Fターム(参考) 4C034 CE03

4C055 AA01 BA02 BA08 BA13 BA16  
BA47 BB04 CA01 DA01 DA27  
DB02 FA01 GA02  
4C063 AA01 BB01 CC62 CC76 CC92  
DD12 DD25 EE10  
4H050 AB92 WB11 WB14 WB21

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**